利用原位电化学测量研究Q235轧制钢板的露点腐蚀行为

杜彦强[1] 杨延格[2] 袁德全[3] 张春艳[2] 鲁旭臣[1] 于宝兴[2] 李 斌[1] 张 涛[2]

1. 国网辽宁省电力有限公司电力科学研究院 沈阳 110006;
2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护实验室 沈阳 110016;
3. 华电电力科学研究院东北分院 沈阳 110179

摘要: 利用露点腐蚀模拟装置和电化学噪声技术研究了Q235轧制钢板沿不同方向的露点腐蚀行为。结果表明,Q235钢轧制方向上总的腐蚀失重大于法线方向,其主要原因是法线方向上铁素体和珠光体带状分布的特点减少了腐蚀过程中渗碳体的脱落,而两个方向上由于电偶腐蚀所导致的腐蚀速度的增加基本相当。

关键词: Q235钢 露点腐蚀 电化学噪声 电偶腐蚀

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)06-0565-06

Dew Point Corrosion Behavior of Rolling Q235 Steel Using *In Situ* Electrochemical Measurement

DU Yanqiang[1], YANG Yange[2], YUAN Dequan[3], ZHANG Chunyan[2], LU Xuchen[1], YU Baoxing[2], LI Bin[1], ZHANG Tao[2]

1. State Grid Liaoning Province Electric Power Company Electric Power Research Institute, Shenyang 110006, China;
2. Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
3. Huadian Electric Power Science Research Institute of the Northeast Branch, Shenyang 110179, China

Abstract: Dew point corrosion (DPC) behavior of rolling Q235 steel was investigated using simulative equipment and electrochemical noise. The results indicated that mass loss of Q235 steel along the rolling direction (RD) is more than that along the normal direction (ND). The main reason was that the cementite was not so easily broken off along normal direction during the corrosion process because of the net-like characteristic of ferrite and pearlite. And weight loss resulting from galvanic corrosion in the two directions was nearly the same with each other.

Key words: Q235 steel, dew point corrosion, electrochemical noise, galvanic corrosion

1 前言

露点腐蚀 (dew point corrosion, DPC) 是由酸性饱和蒸汽冷凝成酸性液体而对材料造成腐蚀的一种腐蚀形态,是电力、冶金、石油化工领域常见的腐蚀形式。引起露点腐蚀的气体一般包括 SO_2, SO_3, NO_x, HCl 及 H_2S 等,当它们与水蒸汽一起在设备表面冷凝时生成亚硫酸、硫酸、硝酸、盐酸、氢硫酸等具有强腐蚀性的介质,对工业生产设备造成腐蚀破坏,严重影响设备的正常运转,降低生产效率,提高维护费用[1,2]。

露点腐蚀的腐蚀环境经历了由气相到液相的转

定稿日期: 2015-02-04
作者简介: 杜彦强,男,1984年生,硕士
通讯作者: 杨延格,E-mail:ygyang@imr.ac.cn,研究方向为深海腐蚀与防护,镁合金、铝合金化学转化膜技术及应用
DOI:10.11903/1002.6495.2014.414

变，从本质上讲，露点腐蚀是材料在酸性动态液膜下的电化学腐蚀。与材料在其他环境下的均匀腐蚀、点蚀、应力腐蚀开裂等相比，有关材料在露点腐蚀环境下的腐蚀行为报道较少，对材料的露点腐蚀缺乏全面、深入的研究。目前，露点腐蚀的研究方法可分为现场实验和实验室实验两大类。现场试验是将试片直接安放在遭受露点腐蚀的锅炉管道或加热炉内，定期取出试样观察腐蚀形貌、分析腐蚀产物并评价其腐蚀速度。现场试验方法结果可靠，其结果最有说服力，但是该方法操作复杂、成本高昂，且不能进行电化学测试，不利于材料腐蚀机制的研究[3,4]。实验室实验主要包括酸浸实验和露点腐蚀模拟实验两种方法。酸浸实验根据酸的气液平衡相图，找出相对应的露点温度，利用各种温度和酸浓度的组合进行各种实验[5]。酸浸实验方法简单易行，但实验结果与现场情况相差较大，只能作为露点腐蚀辅助的评价手段。相比之下，露点腐蚀模拟实验不但能够模拟腐蚀过程中酸性蒸汽凝结、滴落的过程，还能够进行原位的电化学测试，从而深入地研究材料的露点腐蚀机理[6]。

Q235钢是实际工程中广泛使用的碳素结构钢，而通过轧制所获得的板材是Q235钢常见的一种型材。Q235钢经轧制处理后，轧制方向、法向方向和截面方向上的珠光体和铁素体组织分布发生了改变。本文的目的是利用原位的电化学测量方法研究组织分布对露点腐蚀行为的影响。

2 实验方法

实验材料选取为常用的碳素结构钢Q235钢，其基本的化学成分如下 (质量分数，%)：C 0.14~0.22，Mn 0.3~0.65，Si≤0.30，S≤0.05，P≤0.045，余量为Fe。实验所用的露点腐蚀模拟装置的示意图如图1所示。图1中的油浴温度设置在120 ℃，蒸发瓶在油浴锅的加热作用下产生HCl气体和水蒸气，两种混合气体到达冷凝管后会在电极试样的表面形成液膜或液滴，电极试样通过上方的铜导线与外界电化学工作站相连，以此实现露点腐蚀的电化学测试。露点腐蚀模拟装置详细的介绍以及试样表面液膜或液滴的温度和HCl浓度的测量可参考专利[7]和文献[6]。蒸发瓶内用于产生酸性蒸汽的液体为0.5 mol/L的盐酸溶液，在电极试样表面结露产生的酸性液滴中HCl的含量为0.03 g/L，温度70 ℃。

露点腐蚀环境下用于电化学噪声测试的电极试样的结构示意图如图2所示。测试采用三个相同的工作电极，试样长 L=5 mm，宽 X_w=1 mm，两试样之间间距 X_g=0.5 mm。为了防止测试过程中发生缝隙腐蚀，试样表面首先喷涂了一层环氧粉末涂料，喷涂温度220 ℃，在烘干箱温度保持为220 ℃的条件下固化10 min。然后试样的一端由电烙铁焊上铜导线用于连接外部的电化学工作站，最后试样经环氧树脂封装在玻璃管中。

电化学噪声测试采用CST500电偶腐蚀/电化学噪声测试仪，数据采点间隔为0.25 s，每500 s输出一段数据，测试总时间10 h。

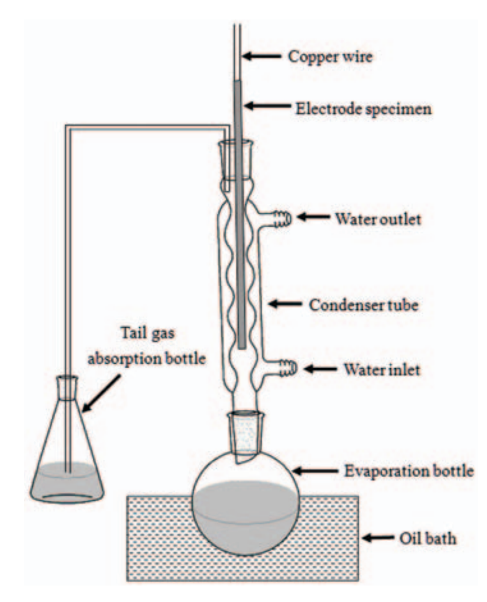


图1 露点腐蚀模拟装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of dew point corrosion simulation set-up

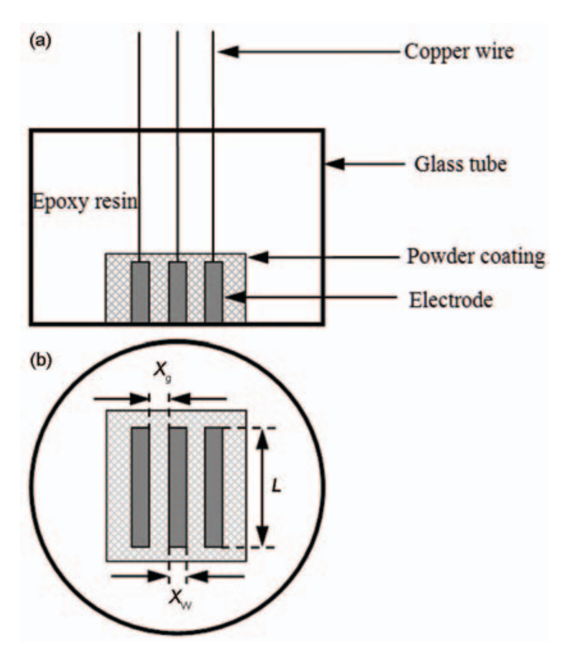


图2 露点腐蚀环境下用于电化学噪声测试的三电极体系

Fig.2 Three identical electrode arrangements used for EN measurement in DPC environment: (a) front view, (b) bottom view

为了观察Q235钢沿轧制方向和沿法线方向露点腐蚀环境中暴露不同时间的腐蚀形貌，对Q235钢试样表面进行了打磨、抛光，再用3%的硝酸酒精对其各表面浸蚀3~5 s以便于观察各相在露点腐蚀环境中的腐蚀状况。

3 实验结果与讨论

3.1 Q235钢轧制板的显微组织

Q235钢轧板的三维金相组织如图3所示。从图中可以看出，Q235钢轧板沿各方向上的显微组织都是由铁素体和珠光体组成，所不同的是沿轧制方向上的铁素体和珠光体随机分布，而法向方向和截面方向上的珠光体呈带状分布，铁素体分布于珠光体带与带之间。

3.2 Q235钢轧板沿不同方向耐蚀性能表征

Q235钢沿轧制方向和沿法线法向10 h的腐蚀失重结果为：127.2 $g\cdot m^{-2}$ (轧制方向) 和87.6 $g\cdot m^{-2}$ (法线方向)。沿轧制方向的腐蚀失重明显高于其沿法线方向上的失重。在相同时间内，更多的腐蚀失重意味着更快的腐蚀速度，Q235钢沿轧制方向上的腐蚀速度高于其沿法向方向上的腐蚀速度。

Q235钢沿轧制方向和沿法线法向10 h的电化学噪声如图4所示。电化学噪声电阻定义为电压噪声均方差与电流噪声均方差的比值，其值的倒数与电化学腐蚀速度成正比，能够表征腐蚀过程中材料电化学腐蚀速度的变化[8]。Q235钢沿轧制方向和沿法线法向上的电化学噪声电阻的倒数随腐蚀时间的变化如图5所示，从图中可以看出Q235钢轧制方向上的腐蚀速度与法线方向上的电化学腐蚀速度基本相当。

3.3 腐蚀形貌观察

在露点腐蚀环境中，Q235钢沿轧制方向暴露不同时间后的腐蚀形貌如图6所示。图6a显示Q235钢沿轧制方向上暴露5 min后，试样表面产生了一些腐蚀坑，腐蚀坑的位置主要集中在铁素体与珠光体的交界 (图6b)、铁素体的晶界 (图6c) 以及珠光体的内部 (图6d)。30 min后试样表面腐蚀坑的尺寸明显增加，如图6e所示。对此时试样表面20个腐蚀坑的深度统计表明，试样表面腐蚀坑的平均深度

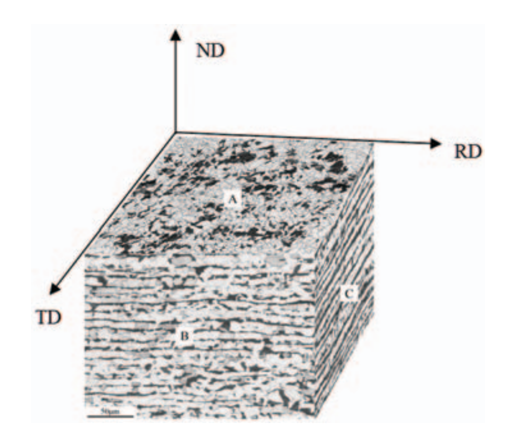


图3 Q235钢轧板的显微组织结构

Fig.3 Microstructure of Q235 steel: A-Rolling direction, RD; B-Normal direction, ND; C-Transverse direction, TD

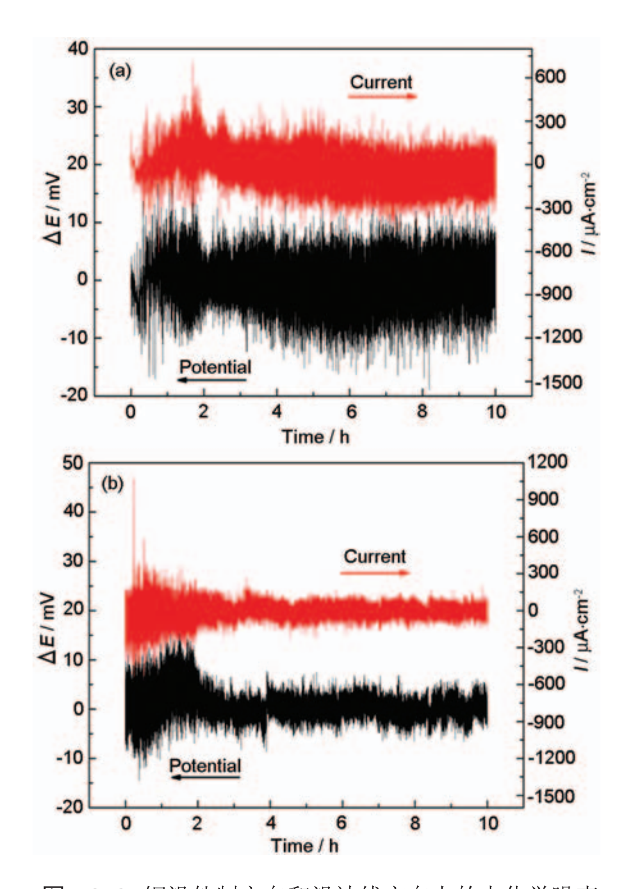


图4 Q235钢沿轧制方向和沿法线方向上的电化学噪声

Fig.4 EN records of Q235 steel along rolling direction (a) and normal direction (b)

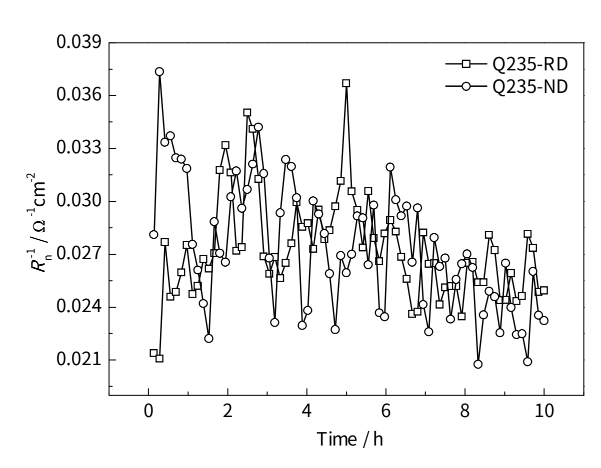
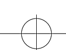


图5 Q235钢沿轧制方向和沿法线方向上的电化学噪声电阻倒数的变化

Fig.5 Variation of $1/R_n$ of Q235 steel along rolling direction and normal direction



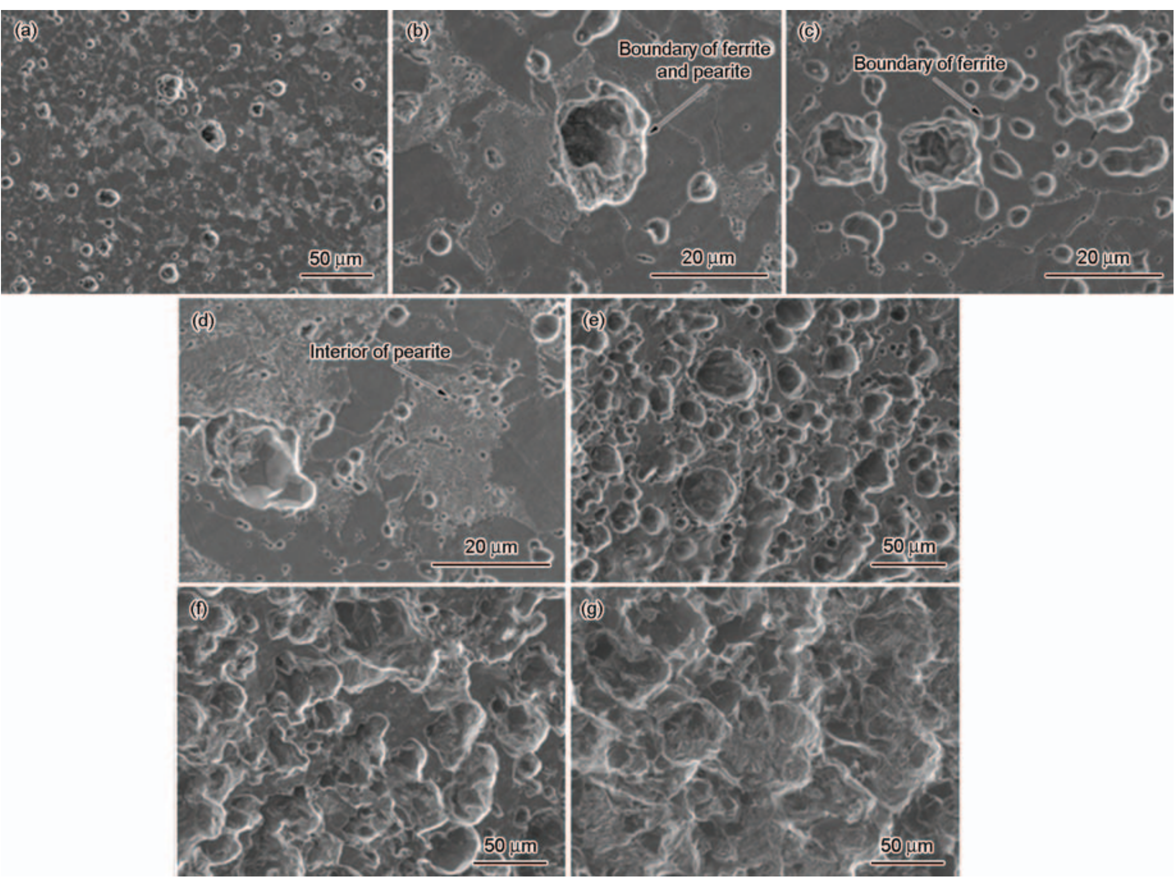


图6 Q235钢沿轧制方向上的腐蚀形貌

Fig.6 Corrosion morphologies of Q235 steel along rolling direction after corrosion for different time: (a) 5 min, (b~d) detalis of Fig.6a, (e) 30 min, (f) 2 h, (g) 10 h

为6.4 μm。2 h后相邻腐蚀坑之间开始相互合并，如图6f所示。同样对20个腐蚀坑的深度进行了统计，此时腐蚀坑的平均深度为7.1 μm。10 h后由于试样表面相邻腐蚀坑之间的相互合并，试样显示出均匀腐蚀的特征，如图6g所示。

Q235钢沿法线方向不同暴露时间后的腐蚀形貌如图7所示。试样暴露3分钟后，表面产生了许多腐蚀坑，如图7a所示。腐蚀表现出明显的组织倾向性，铁素体优先腐蚀，腐蚀坑的位置主要集中在铁素体和珠光体的交界处。10 min后试样表面腐蚀坑的尺寸明显增加，如图7b所示，腐蚀的部位还是集中在铁素体上。30 min后，试样表面腐蚀坑的数量增多，铁素体上相邻腐蚀坑之间开始合并，如图7c所示。对试样表面20个腐蚀坑的深度进行了统计分析，此时试样表面腐蚀坑的平均深度为3.85 μm。2 h后，珠光体带与带之间的铁素体已被整体腐蚀掉一层，带状珠光体凸出，腐蚀呈“沟壑”状特征，如图7d所示。对此时铁素体与珠光体的腐蚀深度差进行了统计，平均深度为9.65 μm。10 h后，珠光体带开始表现出明显的腐蚀，Q235钢整体腐蚀特征与2 h时相似，如图7e所示。

3.4 Q235钢轧板不同方向上的微电偶腐蚀行为

腐蚀失重的结果表明Q235钢沿轧制方向上的腐蚀失重要高于其沿法线方向上的腐蚀失重，而电化学噪声测试的结果表明两者的腐蚀速度基本相等 (图5)，两种结果看上去是相互矛盾的。

Q235钢的腐蚀失重是由法拉第过程导致的失重和非法拉第过程导致的失重两种作用共同决定的。Q235钢的显微组织包括铁素体和珠光体，而珠光体是铁素体和渗碳体的混合组织。露点腐蚀环境中，Q235钢的非法拉第过程指的是珠光体组织中渗碳体的脱落。Q235钢轧制方向上铁素体与珠光体随机分布，而法线方向上珠光体呈带状分布，铁素体分布于珠光体带与带之间，两种不同的组织分布特征导致了不同的腐蚀过程。从图6和7中可以看出，Q235钢轧板法线方向上的珠光体在腐蚀过程中不容易脱落，而轧制方向上的珠光体会随着腐蚀时间的延长层层脱落，由此说明Q235钢轧制方向上由非法拉第过程引起的腐蚀失重要高于法线方向上由非法拉第过程引起的腐蚀失重。

通过电化学测试 (电化学噪声) 所得的Q235钢轧制方向和法线方向上的腐蚀速度是基本相等的，

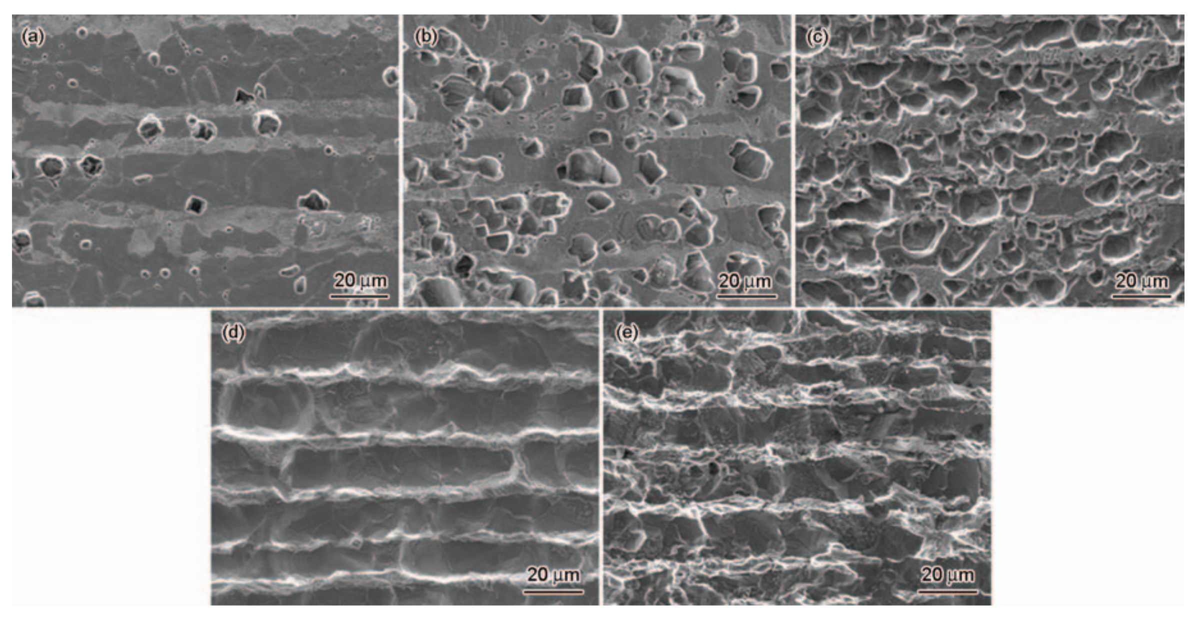


图7 Q235钢沿法线方向的腐蚀形貌

Fig.7 Corrosion morphologies of Q235 steel along longitude direction after corrosion for different time: (a) 3 min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 2 h, (e) 10 h

说明两个方向上法拉第过程对腐蚀失重的作用是相当的。由法拉第过程所引起的腐蚀电流密度可以表示为：

$$I_F = \theta \cdot I_{\text{cathodic}} \quad (1)$$

其中，I_F表示由法拉第过程所引起的腐蚀电流密度，θ为阴极相的体积分数，I_{cathodic}为阴极相的电流密度。从式(1)可以看出由法拉第过程所引起的腐蚀速度是由阴极相的体积分数和阴极相的电流密度两方面共同决定的。

在开路电位下，材料的阴极反应速度等于其阳极反应速度，等于材料的电偶腐蚀速度。Q235钢中的电偶腐蚀是一个复杂的非均匀体系，各阴极和阳极电偶对之间会相互影响，由于阳极相和阴极相几何形状的复杂性，电偶电流的分布是相当复杂的。Song[9]的研究表明，复杂的非均匀体系可以分成许多块的小单元，块与块之间可以看成是均匀的电偶作用单元。为了探讨Q235钢轧制方向和法向方向上的电偶作用，本文建立了如图8所示的电偶模型，为了讨论和理解上的方便，作出如下的假设：

(1) 从图6和7腐蚀形貌的观察中可以看出，Q235钢轧制方向和法线方向上的腐蚀都起源于铁素体，铁素体是阳极相。由于珠光体本身是层片状铁素体和层片状渗碳体的混合组织，渗碳体是腐蚀中的阴极相。但从图6和7中看出，珠光体中铁素体的腐蚀远不及珠光体周围其他铁素体腐蚀严重，为了讨论上的方便，将Q235钢中的珠光体组织看成一

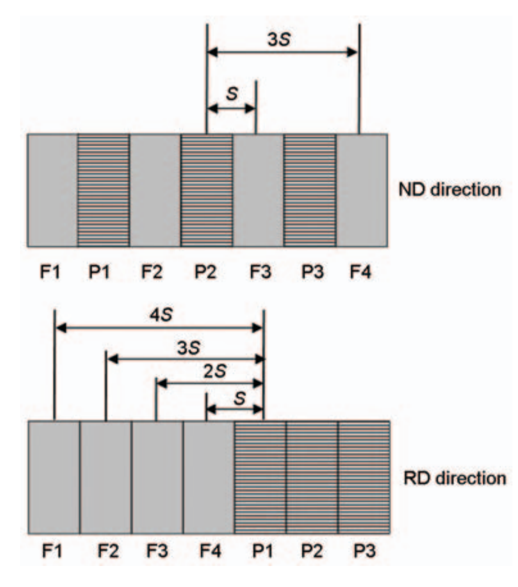


图8 Q235钢轧制方向和法线方向上的微电偶腐蚀模型

Fig.8 Model of microgalvanic corrosion of Q235 steel along RD direction and ND direction

个整体上的阴极相，忽略珠光体内部的电偶作用。

(2) 微电偶腐蚀模型中，阳极相和阴极相分别用F和P表示，并对其分别进行了标号，相邻阳极相和阴极相之间的距离为S，其微电偶电流为I_1。当阳极相和阴极相之间的距离为$2S$时，其微电偶电流为I_2，距离为$3S$时，微电偶电流为I_3，以此类推。阳极相和阴极相之间的距离越长，两者之间的微电偶电流越小，即$I_1>I_2>I_3>I_4>I_5>I_6$……。

根据图8所示的微电偶腐蚀模型，Q235钢法线方向上的微电偶电流等于各电偶对之间微电偶电流

的线性叠加[10]：

$$\begin{aligned} I_{\mathrm{ND}} &= I_{P1}+I_{P2}+I_{P3} \\ &=(I_{P_1/F_1}+I_{P_1/F_2}+I_{P_1/F_3}+I_{P_1/F_4})+ \\ &\quad (I_{P_2/F_1}+I_{P_2/F_2}+I_{P_2/F_3}+I_{P_2/F_4})+ \\ &\quad (I_{P_3/F_1}+I_{P_3/F_2}+I_{P_3/F_3}+I_{P_3/F_4}) \\ &=(I_1+I_1+I_3+I_5)+(I_3+I_1+I_1+I_3)+ \\ &\quad (I_5+I_3+I_1+I_1) \\ &=6I_1+4I_3+2I_5 \end{aligned} \tag{2}$$

同理，轧制方向上的电偶电流为：

$$\begin{aligned} I_{\mathrm{RD}} &= I_{P_1}+I_{P_2}+I_{P_3} \\ &=(I_{P_1/F_1}+I_{P_1/F_2}+I_{P_1/F_3}+I_{P_1/F_4})+ \\ &\quad (I_{P_2/F_1}+I_{P_2/F_2}+I_{P_2/F_3}+I_{P_2/F_4})+ \\ &\quad (I_{P_3/F_1}+I_{P_3/F_2}+I_{P_3/F_3}+I_{P_3/F_4}) \\ &=(I_4+I_3+I_2+I_1)+ \\ &\quad (I_5+I_4+I_3+I_2)+ \\ &\quad (I_6+I_5+I_4+I_3) \\ &=I_1+2I_2+3I_3+3I_4+2I_5+I_6 \end{aligned} \tag{3}$$

那么

$$\begin{aligned} I_{\mathrm{ND}}-I_{\mathrm{RD}} &=(6I_1+4I_3+2I_5)- \\ &\quad (I_1+2I_2+3I_3+3I_4+2I_5+I_6) \\ &=5I_1-2I_2+I_3-3I_4-I_6 \\ &=2(I_1-I_2)+3(I_1-I_4)+(I_3-I_6)>0 \end{aligned} \tag{4}$$

由式 (4) 可以看出Q235钢法向方向上的电流密度要大于轧制方向上的电流密度。

通过定量金相的方法对Q235钢轧制方向和法线方向上珠光体的含量进行了统计，结果表明Q235钢轧制方向上珠光体的含量约为21.1%，法线方向上约为13.4%。由法拉第过程引起的腐蚀电流是由阴极相的体积分数和阴极相的腐蚀电流共同决定(式(1))，以上的讨论分析表明Q235钢轧制方向上阴极相的腐蚀电流密度小于法线方向上的腐蚀电流密度，而轧制方向上阴极相的体积分数高于法线方向上的体积分数，两者的综合作用导致了Q235钢两个方向上的法拉第电流基本相当，这也就解释了为什么两个方向上由电化学噪声所得的腐蚀速度基本相等。虽然Q235钢轧制方向上和法线方向上的组织结构分布完全不同，但两个方向上由法拉第过程引起的腐蚀电流密度大小相当，即由法拉第过程造成的腐蚀失重相当，不同的是法线方向上连续分布的带状珠光体不容易脱落，导致法线方向上Q235钢的腐蚀失重小于其轧制方向上的腐蚀失重。

4 结论

Q235钢沿轧制方向上的腐蚀失重高于其法线方向上的腐蚀失重，这是由法拉第失重和非法拉第失重两个方面决定的。从非法拉第过程上考虑，Q235钢轧制方向上铁素体和珠光体随机分布，珠光体中的渗碳体相容易脱落，而法线方向上珠光体呈带状分布，铁素体分布于珠光体带与带之间，渗碳体相不容易脱落，由此导致轧制法向上的非法拉第失重较大。从法拉第过程上考虑，腐蚀电偶电流由阴极相的体积分数和阴极电流密度两个因素共同决定，轧制方向上阴极相的体积分数大于法线方向，但阴极电流密度却小于法线方向，最终两个方向上表现出相当的法拉第失重。

参考文献

[1] Lins V, Guimaraes E. Failure of a heat exchanger generated by an excess of SO_2 and H_2S in the sulfur recovery unit of a petroleum refinery [J]. J. Loss Prevent Proc. Ind., 2007, 20: 91

[2] Huijbregts W M M, Leferink R. Latest advances in the understanding of acid dewpoint corrosion: corrosion and stress corrosion cracking in combustion gas condensates [J]. Anti-Corros. Method Mater., 2004, 51: 173

[3] 松岛岩著, 靳裕康译. 低合金耐蚀钢—开发、发展及研究 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 135

[4] Kivisak U. A test method for dewpoint corrosion of stainless steels in dilute hydrochloric acid [J]. Corros. Sci., 2003, 45: 485

[5] Cheng X Q, Sun F L, Lv S J, et al. A new steel with good low-temperature sulfuric acid dew point corrosion resistance [J]. Mater. Corros., 2011, 62: 1

[6] Yang Y G, Zhang T, Shao Y W, et al. *In situ* study of dew point corrosion by electrochemical measurement [J]. Corros. Sci., 2013, 71: 62

[7] 张涛, 杨延格, 邵亚薇等. 一种能够实现电化学测试的露点腐蚀实验装置 [P]. 中国专利: ZL201210197085.8, 2012

[8] Chen J, Bogaerts W. The physical meaning of noise resistance [J]. Corros. Sci., 1995, 37: 1839

[9] Song G L. Potential and current distributions of one-dimensional galvanic corrosion systems [J]. Corros. Sci., 2010, 52: 455

[10] Song G L, Johannesson B, Hapugoda S, et al. Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc [J]. Corros. Sci., 2004, 46: 955

